

PATENT
IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of: Attorney Docket: 2002DE129

Sebastian HOEROLD, et al.

Serial No.: to be Assigned :

Filed: September 5, 2003 :

For: Surface-Modified Salts of Phosphinic Acids

TRANSMITTAL OF CERTIFIED COPY

Mail Stop Patent Application
Commissioner for Patents
P. O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450


Dear Sir:

In accordance with 35 U.S.C. 119 and the International Convention, the priority and benefit of the filing date of the following foreign patent application mentioned in the declaration of this application is hereby claimed:

| | |
|-----------------|-------------------|
| Country: | Germany |
| Application No. | 102 41 373.8 |
| Filing Date: | 06 September 2002 |

The certified copy of the above-mentioned patent application is attached.

Respectfully submitted,


Anthony A. Bisulca
Attorney for Applicant
Registration No. 40,913

(CUSTOMER NUMBER 25,255)

Clariant Corporation
Industrial Property Department
4000 Monroe Road
Charlotte, NC 28205
Phone 704 331-7151
Fax 704 331-7707



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 41 373.8

Anmeldetag: 06. September 2002

Anmelder/Inhaber: Clariant GmbH, Frankfurt am Main/DE

Bezeichnung: Oberflächenmodifizierte Phosphinsäuresalze

IPC: C 07 F 9/30

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 17. Juli 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Ebert

Beschreibung

5 Oberflächenmodifizierte Phosphinsäuresalze

Die Erfindung betrifft oberflächenmodifizierte Phosphinsäuresalze, ein Verfahren zu Ihrer Herstellung und ihre Anwendung als Flammenschutzmittel für thermoplastische und duroplastische Polymere.

10

Für thermoplastische Polymere haben sich die Salze von Phosphinsäuren (Phosphinate) als wirksame flammhemmende Zusätze erwiesen, dies gilt sowohl für die Alkalimetallsalze (DE-A-2 252 258) als auch für die Salze anderer Metalle (DE-A-2 447 727).

15

Calcium- und Aluminiumphosphinate sind in Polyestern als besonders wirksam beschrieben worden und beeinträchtigen die Materialeigenschaften der Polymerformmassen weniger als die Alkalimetallsalze (EP-A-0 699 708).

20 Darüber hinaus wurden synergistische Kombinationen von den genannten Phosphinaten mit bestimmten stickstoffhaltigen Verbindungen gefunden, die in einer ganzen Reihe von Polymeren als Flammenschutzmittel effektiver wirken, als die Phosphinate allein (PCT/EP97/01664 sowie DE-A-197 34 437 und DE-A-197 37 727).

25

Durch den Zusatz von phosphororganischen Flammenschutzmitteln kann es zu unerwünschten Beeinträchtigungen des Polymers kommen. In thermoplastischen Polyestern kann es beispielsweise zu Abbau der Polymerketten durch sauer katalysierte Esterspaltung kommen. In der DE 199 20 276 wird die Verwendung von

30 Carbodiimiden in Zusammenhang mit phosphororganischen Flammenschutzmitteln beschrieben. Nachteilig ist der hohe Preis von Carbodiimid-Stabilisatoren. Darüber hinaus kann es zu Verfärbungen der Polymeren kommen, insbesondere bei sehr hohen Verarbeitungstemperaturen, wie sie z.B. bei verstärktem Polyamid 66 erreicht

werden.

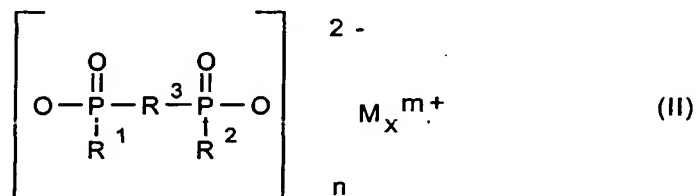
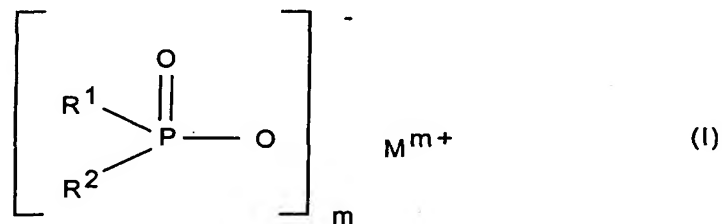
Es wurde nun überraschend gefunden, dass die Verarbeitung der verschiedenen Phosphinate in thermoplastischen Polymeren durch Oberflächenmodifizierung der

- 5 Phosphinate deutlich verbessert werden kann. Durch geeignete Oberflächenmodifizierung wird die Thermostabilität der Phosphinate von ca. 340 auf über 380°C erhöht. Dadurch kann der Polymerabbau bei Einarbeitung in thermoplastische Polyester wie Polybutylenterephthalat (PBT) erheblich verringert werden. Darüber hinaus werden die durch hohe Verarbeitungstemperaturen
10 bedingten Verfärbungen bei der Einarbeitung in die thermoplastische Polymere wie Polyamid 66 unterdrückt.

- Es wurde weiterhin überraschend gefunden, dass die flammhemmende Wirkung der Phosphinate durch die Oberflächenmodifizierung nicht negativ beeinträchtigt wird,
15 obwohl organische, also brennbare Materialien zur Oberflächenmodifizierung verwendet werden.

Gegenstand der Erfindung sind somit oberflächenmodifizierte Phosphinsäuresalze der Formel (I) und/oder Diphosphinsäuresalze der Formel (II) und/oder deren

- 20 Polymere,



worin

R^1 , R^2 gleich oder verschieden sind und C_1 - C_6 -Alkyl, linear oder verzweigt und/oder Aryl;

R^3 C_1 - C_{10} -Alkylen, linear oder verzweigt, C_6 - C_{10} -Arylen, -Alkylarylen oder -Arylalkylen;

5 M Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K und/oder eine protonierte Stickstoffbase;

m 1 bis 4;

n 1 bis 4;

x 1 bis 4

10 bedeuten, dadurch gekennzeichnet, das die Phosphinsäuresalze und/oder Diphosphinsäuresalze oder deren Polymere mit einer Oberflächenschicht aus einem Kunstharz oder einem Wachs umhüllt sind.

Die oberflächenmodifizierte Phosphinsäuresalze der Formel (I) und/oder

15 Diphosphinsäuresalze der Formel (II) und/oder deren Polymere werden nachfolgend auch als "Verbindungen" bezeichnet.

Bevorzugt sind R^1 , R^2 gleich oder verschieden und bedeuten C_1 - C_6 -Alkyl, linear oder verzweigt und/oder Phenyl.

20

Besonders bevorzugt sind R^1 , R^2 gleich oder verschieden und bedeuten Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl und/oder Phenyl.

Bevorzugt bedeutet R^3 Methylen, Ethylen, n-Propylen, iso-Propylen, n-Butylen, tert.-

25 Butylen, n-Pentylen, n-Octylen oder n-Dodecylen.

Bevorzugt bedeutet R^3 auch Phenylen oder Naphthylen.

Bevorzugt bedeutet R^3 auch Methylphenylen, Ethylphenylen, tert.-Butylphenylen,

30 Methylnaphthylen, Ethylnaphthylen oder tert.-Butylnaphthylen.

Bevorzugt bedeutet R^3 auch Phenylmethylen, Phenylethylen, Phenylpropylen oder Phenylbutylen.

Bevorzugt bedeutet M Calcium, Aluminium oder Zink.

Bevorzugt handelt es sich bei dem Kunstharz um ein härtbares Harz.

- 5 Bevorzugt handelt es sich bei dem härtbaren Harz um ein Epoxidharz, ein Phenolharz oder ein Melaminharz.

Bevorzugt wird das Kunstharz in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Phosphinsäuresalz, zugegeben.

10

Besonders bevorzugt wird das Kunstharz in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Phosphinsäuresalz, zugegeben.

- 15 Bevorzugt handelt es sich bei den Wachsen um Kohlenwasserstoffwachse, Esterwachse, oxidierte Polyolefinwachse, oxidierte Kohlenwasserstoffwachse, Amidwachse, Wachssäuren, Wachsseifen und/oder Kombinationen dieser Komponenten.

- 20 Bevorzugt werden die Wachse als Pulver, Feinstpulver, Dispersion in Wasser, Dispersion in Lösemittel oder als Dispersionen in Wasser-Lösemittel-Mischungen eingesetzt.

- 25 Bevorzugt werden die Wachse in Mengen von 0,5 – 10 Gew.-%, bevorzugt in Mengen von 1 – 5 Gew.-%, bezogen auf das Phosphinsäuresalz, zugegeben.

Bevorzugt wird ein als Phlegmatisierungsmittel wirkende, wasseremulgierbare organische Flüssigkeit in Mengen von 0,1 – 5 Gew.-%, bevorzugt in Mengen von 0,1 – 1 Gew.-%, bezogen auf das Phosphinsäuresalz zugegeben.

30

Bevorzugt handelt es sich bei der wasseremulgierbaren organischen Flüssigkeit um Polyglykole, Phthalate oder aromatische Phosphorsäureester.

Bevorzugt sind bei den Verbindungen weiterhin Melaminphosphat, Dimelaminphosphat, Melaminpyrophosphat, Melaminpolyphosphate, Melampolyphosphate, Melempolyphosphate und/oder Melonpolyphosphate zugegen.

5

Bevorzugt sind bei den Verbindungen weiterhin Melaminkondensationsprodukte wie Melam, Melem und/oder Melon zugegen.

10 Bevorzugt sind bei den Verbindungen weiterhin oligomere Ester des Tris(hydroxyethyl)isocyanurats mit aromatischen Polycarbonsäuren, Benzoguanamin, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, Allantoin, Glycouril, Melamin, Melamincyanurat, Dicyandiamid und/oder Guanidin zugegen.

15 Bevorzugt sind bei den Verbindungen stickstoffhaltige Phosphate der Formeln $(\text{NH}_4)_y \text{H}_{3-y} \text{PO}_4$ bzw. $(\text{NH}_4 \text{PO}_3)_z$, mit y gleich 1 bis 3 und z gleich 1 bis 10.000, zugegen.

Bevorzugt sind bei den Verbindungen eine synthetische anorganische Verbindung und/oder ein mineralisches Produkt zugegen.

20

Bevorzugt handelt es sich bei der synthetischen anorganischen Verbindung und/oder dem mineralischen Produkt um eine Sauerstoffverbindung des Siliciums, um Magnesiumverbindungen, um Metallcarbonate von Metallen der zweiten Hauptgruppe des Periodensystems, um roten Phosphor, um Zink- oder

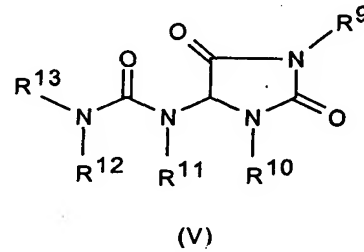
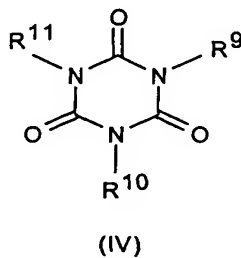
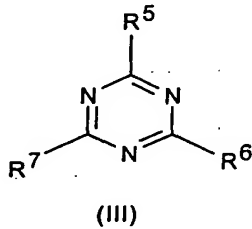
25 Aluminiumverbindungen.

Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass sich bei den Sauerstoffverbindungen des Siliciums um Salze und Ester der Orthokieselsäure und deren Kondensationsprodukte, um Silikate, 30 Zeolithe und Kieselsäuren, um Glas-, Glas-Keramik oder Keramik-Pulver; bei den Magnesiumverbindungen um Magnesiumhydroxid, Hydrotalcite, Magnesium-Carbonate oder Magnesium-Calcium-Carbonate; bei den Zinkverbindungen um Zinkoxid, -stannat, -hydroxystannat, -phosphat, -borat oder -sulfide; bei den

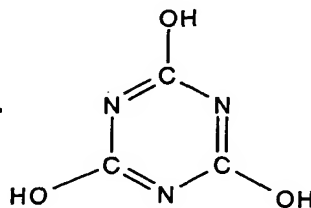
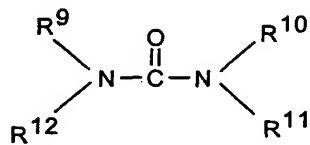
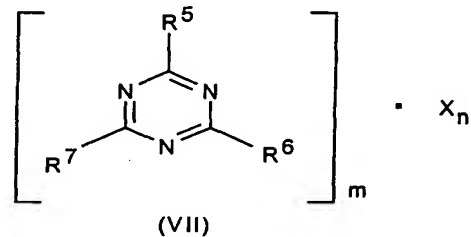
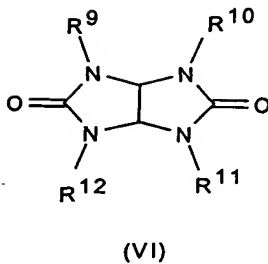
Aluminiumverbindungen um Aluminiumhydroxid oder -phosphat.

Bevorzugt sind als weitere Komponente Stickstoffverbindungen zugegen.

- 5 Bevorzugt handelt es sich bei den Stickstoffverbindungen um solche der Formeln (III) bis (VIII) oder Gemische davon



10



(VIII)

15

worin

R^5 bis R^7 Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_5 - C_{16} -Cycloalkyl oder -Alkylcycloalkyl, ggf.

substituiert mit einer Hydroxy- oder einer C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl-Funktion, C_2 - C_8 -

Alkenyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, -Acyl, -Acyloxy, C_6 - C_{12} -Aryl oder -Arylalkyl, $-OR^8$ und

20 $-N(R^8)R^9$, sowie N-alicyclisch oder N-aromatisch,

R^8 Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_5 - C_{16} -Cycloalkyl oder -Alkylcycloalkyl, ggf. substituiert mit einer Hydroxy- oder einer C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl-Funktion, C_2 - C_8 -Alkenyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, -Acyl, -Acyloxy oder C_6 - C_{12} -Aryl oder -Arylalkyl,

R^9 bis R^{13} die gleichen Gruppen wie R^8 sowie $-O-R^8$,

5 m und n unabhängig voneinander 1, 2, 3 oder 4,

X Säuren, die Addukte mit Triazinverbindungen (III) bilden können, bedeuten.

Bevorzugt sind auch Carbodiimide zugegen.

10 Die Erfindung betrifft ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von oberflächenmodifizierten Phosphinsäuresalzen, indem man eine wässrige Suspension eines Phosphinates auf einen pH-Wert von 4 bis 9 einstellt, dann eine wässrige Emulsion eines Wachses oder eines Kunstharzes oder eine Lösung des Wachses oder Kunstharzes in einem mit Wasser mischbaren Lösemittel zufügt,

15 während 0,5 bis 3 Stunden bei einer Temperatur von 40 bis 80°C rührt, darauf hin gegebenenfalls eine wässrige Emulsion einer organischen Flüssigkeit zusetzt und während 0,5 bis 3 Stunden bei einer Temperatur von 20 bis 90°C rührt, derart, dass auf über 80 bis 99,9 Masse-Teile Phosphinat 0,1-20% Wachs bzw. Kunstharz und gegebenenfalls 0,1-5 % Phlegmatisierungsmittel kommen.

20

Die Erfindung betrifft auch eine flammfest ausgerüstete Kunststoff-Formmasse, enthaltend die erfindungsgemäße oberflächenmodifizierte Phosphinsäuresalze.

25

Bevorzugt handelt es sich bei den thermoplastischen Polymeren der flammfest ausgerüstete Kunststoff-Formmasse um Polystyrol-HI (High-Impact), Polyphenylenether, Polyamide, Polyester, Polycarbonate und Blends oder Polymerblends vom Typ ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder PC/ABS (Polycarbonat/ Acrylnitril-Butadien-Styrol).

30

Bevorzugt handelt es sich bei dem Polymeren um Polyamid und/oder Polyester.

In der flammfest ausgerüsteten Kunststoff-Formmasse werden unabhängig voneinander das oberflächenmodifizierte Phosphinsäuresalz in einer Konzentration

von 1 bis 30 Gew.-% und die Stickstoffverbindung in einer Konzentration von 0,1 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Kunststoff-Formmasse, eingesetzt.

Die Erfindung betrifft schließlich auch thermoplastische Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern enthaltend die erfindungsgemäße oberflächenmodifizierte Phosphinsäuresalze.

Bevorzugt handelt es sich bei den thermoplastischen Polymeren der Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern um Polystyrol-HI (High-Impact), Polyphenylenether, Polyamide, Polyester, Polycarbonate und Blends oder Polymerblends vom Typ ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder PC/ABS (Polycarbonat/ Acrylnitril-Butadien-Styrol), Polyamid, Polyester und/oder ABS.

Bevorzugt enthalten die Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern 1 bis 30 Gew.-% der oberflächenmodifizierten Phosphinsäuresalze 1 bis 99 Gew.-% thermoplastisches Polymer oder Mischungen derselben 0 bis 5 Gew.-% Additive 0 bis 50 Gew.-% Füllstoff enthalten.

Besonders bevorzugt enthalten die Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern 5 bis 20 Gew.-% der oberflächenmodifizierten Phosphinsäuresalze 48 bis 95 Gew.-% Polymer oder Mischungen derselben 0 bis 2 Gew.-% Additive 0 bis 30 Gew.-% Füllstoff enthalten.

Bevorzugt handelt es sich bei der Oberflächenmodifizierung um eine Beschichtung der Phosphinate mit Wachsen oder Kunstharzen. Besonders bevorzugt sind duroplastische Kunstharze wie ausgehärtete Epoxidharze oder Melaminharze.

30

Wachse sind natürlich oder künstlich gewonnene Stoffe, die bei 20°C fest und knetbar und über 40°C ohne Zersetzung schmelzend und niedrigviskos sind. Wachse gehen in der Regel zwischen 50 und 90°C, in Ausnahmefällen auch bis zu

etwa 200°C, in den schmelzflüssigen, niedrigviskosen Zustand über. Man unterscheidet natürliche Wachse wie Carnaubawachs, chemisch modifizierte Wachse wie Montanesterwachse und synthetische Wachse wie Polyethylenwachse. Bevorzugt sind Kohlenwasserstoffwachse, Esterwachse, oxidierte Polyolefine, oxidierte Kohlenwasserstoffwachse, Amidwachse, Wachssäuren, Wachsseifen oder Kombinationen dieser Komponenten.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Phosphinsäuresalze können die Wachse als Pulver, Feinstpulver, Dispersion in Wasser, Dispersion in Lösemittel oder als Dispersionen in Wasser-Lösemittel-Mischungen eingesetzt werden.

Unter Kunstharzen werden nach DIN 55958 synthetische Harze verstanden, die durch Polymerisations-, Polyadditions- oder Polykondensationsreaktion hergestellt werden. Duroplaste ist eine Sammelbezeichnung für alle aus härtbaren Harzen hergestellten Kunststoffe. Zu den Duroplasten gehören Epoxidharze, Polyurethane, Phenolharze, Melaminharze sowie ungesättigte Polyesterharze.

Epoxidharze sind Verbindungen, die durch Polyadditionsreaktion von einer Epoxidharz-Komponente und einer Vernetzungs-(Härter) Komponente hergestellt werden. Als Epoxidharz Komponente werden aromatische Polyglycidylester wie Bisphenol-A-diglycidylester, Bisphenol-F-diglycidylester, Polyglycidylester von Phenol-Formaldehydharzen und Kresol-Formaldehydharzen, Polyglycidylester von Phthal-, Isophthal- und Terephthalsäure sowie von Trimellithsäure, N-Glycidylverbindungen von aromatischen Aminen und heterocyclischen Stickstoffbasen sowie Di- und Polyglycidylverbindungen von mehrwertigen aliphatischen Alkoholen verwendet. Als Härter finden Polyamine wie Triethylentetramin, Aminoethylpiperazin und Isophorondiamin, Polyamidoamine, mehrbasige Säure oder deren Anhydride wie z.B. Phthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid oder Phenole Verwendung. Die Vernetzung kann auch durch Polymerisation unter Verwendung geeigneter Katalysatoren erfolgen.

Melaminharze oder Melamin-Formaldehyd-Harze sind härtbare

Kondensationsprodukte aus Melamin und Formaldehyd. Die Aushärtung erfolgt bei höheren Temperaturen ($> 100^{\circ}\text{C}$) meist in Gegenwart saurer Beschleuniger. Unter Abspaltung von Wasser wird ein Duroplast gebildet.

- 5 Die FlammSchutzwirkung der oberflächenmodifizierten Phosphinate kann durch Kombination mit weiteren FlammSchutzmitteln, vorzugsweise stickstoffhaltigen Synergisten oder Phosphor/Stickstoff FlammSchutzmitteln, wie zuvor beschrieben, verbessert werden.

- 10 Bevorzugt wird das erfindungsgemäße oberflächenmodifizierte Phosphinat in Kombination mit Stickstoffverbindungen als FlammSchutzmittel eingesetzt.



Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der erfindungsgemäßen oberflächenmodifizierten Phosphinate zur flammfesten Ausrüstung von

- 15 thermoplastischen Polymeren. Unter thermoplastischen Polymeren werden laut Hans Domininghaus in „Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften“, 5. Auflage (1998), S. 14-25, Polymere verstanden, deren Molekülketten keine oder auch mehr oder weniger lange und in der Anzahl unterschiedliche Seitenverzweigungen aufweisen, die in der Wärme erweichen und nahezu beliebig formbar sind.

20

Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen, oberflächenmodifizierte Phosphinate in einer Konzentration von 1 bis 30 Gew.-% und die Stickstoffkomponente in einer Konzentration von 0,1 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Kunststoff-



Formmasse, eingesetzt.

25

Im folgenden umfasst der Begriff "Phosphinsäuresalz" Salze der Phosphin- und Diphosphinsäuren und deren Polymere.

- 30 Die Phosphinsäuresalze, die in wässrigem Medium hergestellt werden, sind im wesentlichen monomere Verbindungen. In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen können unter Umständen auch polymere Phosphinsäuresalze entstehen.

Geeignete Phosphinsäuren als Bestandteil der Phosphinsäuresalze sind beispielsweise: Dimethylphosphinsäure, Ethyl-methylphosphinsäure, Diethylphosphinsäure, Methyl-n-propyl-phosphinsäure, Methan-di(methylphosphinsäure), Benzol-1,4-(dimethyl-phosphinsäure), Methyl-phenyl-phosphinsäure, Diphenylphosphinsäure.

Die Salze der Phosphinsäuren gemäß der Erfindung können nach bekannten Methoden hergestellt werden, wie sie beispielsweise in der EP 0-699 708 A2 näher beschrieben sind. Die Phosphinsäuren werden dabei beispielsweise in wässriger Lösung mit Metallcarbonaten, Metallhydroxiden oder Metalloxiden umgesetzt.

Zur erfindungsgemäßen Oberflächenmodifizierung der Phosphinsäuresalze können organische Polymere wie Wachse oder Kunstharze verwendet werden. Der Anteil an Wachs oder Polymer, der auf die Oberfläche der Phosphinate aufgetragen wird, liegt zwischen 0,1 und 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%. Die Auftragung kann bevorzugt durch Abscheidung aus wässriger Dispersion erfolgen.

Die Menge des den Polymeren zuzusetzenden Phosphinsäuresalzes kann innerhalb weiter Grenzen variieren. Im allgemeinen verwendet man 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Kunststoff-Formmasse. Die optimale Menge hängt von der Natur des Polymeren und vom Typ des eingesetzten Phosphinsäuresalzes selbst ab. Bevorzugt sind 3 bis 25 Gew.-%, insbesondere 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Kunststoff-Formmasse.

Die vorgenannten Phosphinsäuresalze können für die erfindungsgemäße Flammenschutzmittel-Kombination je nach Art des verwendeten Polymeren und der gewünschten Eigenschaften in verschiedener physikalischer Form angewendet werden. So können die Phosphinsäuresalze z.B. zur Erzielung einer besseren Dispersion im Polymeren zu einer feinteiligen Form vermahlen werden. Falls erwünscht können auch Gemische verschiedener Phosphinsäuresalze eingesetzt werden.

Die Phosphinsäuresalze gemäß der Erfindung sind thermisch stabil, zersetzen die Polymeren weder bei der Verarbeitung noch beeinflussen sie den Herstellprozess der Kunststoff-Formmasse. Die Phosphinsäuresalze sind unter den üblichen Herstellungs- und Verarbeitungsbedingungen für thermoplastische Polymere nicht flüchtig.

Die Menge der den Polymeren zuzusetzenden Stickstoffverbindung kann innerhalb weiter Grenzen variieren. Im allgemeinen verwendet man 1 bis 30 Gew.-% bezogen auf die Kunststoff-Formmasse. Die optimale Menge hängt von der Natur des Polymeren, der Art des eingesetzten Phosphinsäuresalzes sowie vom Typ der Stickstoffverbindung selbst ab. Bevorzugt sind 3 bis 20, insbesondere 5 bis 15 Gew.-%.

Die flammhemmenden Komponenten können in thermoplastische Polymere eingearbeitet werden, indem z.B. alle Bestandteile als Pulver und/oder Granulat in einem Mischer vorgemischt und anschließend in einem Compoundieraggregat (z.B. einem Doppelschneckenextruder) in der Polymerschmelze homogenisiert werden. Die Schmelze wird üblicherweise als Strang abgezogen, gekühlt und granuliert. Die Komponenten können auch separat über eine Dosieranlage direkt in das Compoundieraggregat eingebracht werden.

Es ist ebenso möglich, die flammhemmenden Zusätze einem fertigen Polymergranulat bzw. -pulver beizumischen und die Mischung direkt auf einer Spritzgussmaschine zu Formteilen zu verarbeiten.

Den Formmassen können neben der erfindungsgemäßen flammhemmenden Kombination auch Füll- und Verstärkungsstoffe wie Glasfasern, Glaskugeln oder Mineralien wie Kreide zugesetzt werden. Zusätzlich können die Formmassen noch andere Zusätze wie Antioxidantien, Lichtschutzmittel, Gleitmittel, Farbmittel, Nukleierungsmittel oder Antistatika enthalten. Beispiele für die verwendbaren Zusätze sind in EP-A-584 567 angegeben.

Die flammwidrigen Kunststoff-Formmassen eignen sich zur Herstellung von

Formkörpern, Filmen, Fäden und Fasern, z.B. durch Spritzgießen, Extrudieren oder Verpressen.

Beispiele

5

1. Eingesetzte Komponenten

Handelsübliche Polymere (Granulat):

.Polyamid 66 (PA 66-GV):

®Durethan AKV 30 (Fa. Bayer AG, D)

enthält 30 % Glasfasern.

10

Polybutylenterephthalat (PBT-GV):

®Celanex 2300 GV1/30 (Fa. Ticona GmbH,

D) enthält 30 % Glasfasern.

Phosphinate:

Aluminiumsalz der Diethylphosphinsäure, im folgenden als DEPAL bezeichnet.

15

Aluminiumsalz der Methyl-Ethylphosphinsäure, im folgenden als MEPAL bezeichnet.

Oberflächenmodifizierer:

Epoxidharz:

Beckopox EP 140, Bisphenol-A-bisglycidylester, EP-Wert 0,54 mol/100 g,

20

Polyaminhärter EH 623w, wasserverdünnbarer Aminhärter, Fa. Vianova Resins GmbH, Mainz

Melaminharz:

Madurit MW 909, teilverethertes Melamin-Formaldehyd-Harz, wasserlösliches

25

Pulver, Fa. Vianova Resins GmbH, Mainz, D

Wachse:

Agrocer 09: wäßrige Wachsdispersion auf Basis Montanwachs, enthält 23 % Wachs

Ceridust 5551, teilverseiftes Esterwachs einer Montansäure, mikronisiert,

30

Teilchengröße 9 µm, Fa. Clariant GmbH, Sulzbach, D

Stickstoff-Synergisten:

Melapur® MP (Melaminphosphat), Fa. DSM Melapur, NL

Melapur® 200 (Melaminpolyphosphat), Fa. DSM Melapur, NL

2. Oberflächenmodifikation

2.1 Verkapselung mit einem Epoxidharz

Beispiel 1:

- 5 200 g MEPAL werden in 200 g deionisiertem Wasser dispergiert. Unter Rühren werden 5 g Beckopox 122w und 5 g Beckopox EH 623w in 40 ml H₂O emulgiert. Die so erhaltenen Emulsionen werden in das dispergierte MEPAL eingerührt. Dieses Gemisch wird 1 Stunde bei 60°C gerührt und über ein Filterpapier (Weißband) abfiltriert. Der Filterkuchen wird mit ausreichend Wasser gewaschen.
- 10 Die Trocknung erfolgt bei 120°C im Vakuumtrockenschrank. Es werden 203,7 g Produkt erhalten.

Beispiel 2:

- 15 200 g DEPAL werden in 200 g deionisiertem Wasser dispergiert. Unter Rühren werden 5 g Beckopox 122w und 5 g Beckopox EH 623w in 40 ml H₂O emulgiert. Die so erhaltenen Emulsionen werden in das dispergierte MEPAL eingerührt. Dieses Gemisch wird 1 Stunde bei 60°C gerührt und über ein Filterpapier (Weißband) abfiltriert. Der Filterkuchen wird mit ausreichend Wasser gewaschen. Die Trocknung erfolgt bei 120°C im Vakuumtrockenschrank. Es werden 203,7 g Produkt erhalten.

20

2.2 Verkapselung mit einem Melaminharz

Beispiel 3:

- 200 g MEPAL werden in 200 g deionisiertem Wasser dispergiert.
- 10 g MADURIT MW 909 werden in 25 g 70°C warmem Wasser emulgiert.
- 25 Die Emulsion wird in das dispergierte MEPAL eingerührt. Der pH Wert der Mischung wird mit einer 10 %igen H₂SO₄ auf 4,5 eingestellt. Dieses Gemisch wird 1 Stunde bei 60°C gerührt. Anschließend werden nochmals 10 g MADURIT MW 909 in 25 g 70°C warmem Wasser emulgiert und in das MEPAL eingerührt und nochmals eine Stunde bei 60°C gerührt.
- 30 Dieses Gemisch über ein Filterpapier (Weißband) abfiltriert. Der Filterkuchen wird mit ausreichend Wasser gewaschen. Die Trocknung erfolgt bei 120°C im Vakuumtrockenschrank. Es werden 205.3 g Produkt erhalten.

2.3 Verkapselung mit einem modifizierten Wachs

Beispiel 4: mit wässriger Wachsemlulsion

200 g MEPAL werden in 250 g deionisiertem Wasser dispergiert.

40 g Agroc 09 wird in das dispergierte MEPAL eingerührt. Dieses Gemisch wird

- 5 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über ein Filterpapier (Weißband) abfiltriert. Der Filterkuchen wird mit ausreichend Wasser gewaschen. Die Trocknung erfolgt bei 120°C im Vakuumtrockenschrank. Es werden 208,4 g Produkt erhalten.

10 Beispiel 5: mit mikronisiertem Wachs

200 g MEPAL werden in 250 g deionisiertem Wasser dispergiert.

20 g Ceridust 5551 wird in das dispergierte MEPAL eingerührt. Dieses Gemisch wird

1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über ein Filterpapier (Weißband) abfiltriert. Der Filterkuchen wird mit ausreichend Wasser gewaschen.

- 15 Die Trocknung erfolgt bei 120°C im Vakuumtrockenschrank. Es werden 210,7 g Produkt erhalten.

3. Herstellung, Verarbeitung und Prüfung von flammhemmenden Kunststoff-Formmassen

20

Die Flammenschutzmittelkomponenten wurden in dem in den Tabellen angegebenen Verhältnis mit dem Polymergranulat und evtl. Additiven vermischt und auf einem

Doppelschnecken-Extruder (Typ Leistritz LSM 30/34) bei Temperaturen von 230 bis 260°C (PBT-GV) bzw. von 260 bis 280°C (PA 66-GV) eingearbeitet. Der

- 25 homogenisierte Polymerstrang wurde abgezogen, im Wasserbad gekühlt und anschließend granuliert.

Nach ausreichender Trocknung wurden die Formmassen auf einer

Spritzgießmaschine (Typ Aarburg Allrounder) bei Massetemperaturen von 240 bis

- 30 270°C (PBT-GV) bzw. von 260 bis 290°C (PA 66-GV) zu Prüfkörpern verarbeitet und anhand des UL 94-Tests (Underwriter Laboratories) auf Flammwidrigkeit geprüft und klassifiziert.

Die Ölzahl gibt die Menge Öl in g an, die gebraucht wird, um 100 g Feststoff (z.B. Pigment) zu einer zusammenhängenden, kittartigen Masse zu verarbeiten (DIN ISO 787 T5(Feb. 1983)).

- 5 Die Thermostabilität wurde mittels Differentialthermoanalyse (DTA) mit einem Netzsch STA 409C gemessen an Luft mit einer Aufheizrate von 5°C/min.

Die Tabelle 1 zeigt die thermische Stabilität von reinem MEPAL und die Erhöhung der Thermostabilität durch die erfindungsgemäße Oberflächenmodifikation.

- 10 Angegeben ist die extrapolierte Temperatur beginnender Zersetzung. Die Messung der Ölzahl zeigt darüber hinaus die Wirkung der Oberflächenmodifikation. Eine Verringerung der Ölzahl bedeutet eine bessere Benetzung des Pulvers mit Öl und damit eine höhere Polymerverträglichkeit.

- 15 Tabelle 1: Thermostabilität und Ölzahl von oberflächenmodifiziertem MEPAL

| Phosphinat | Oberflächen-Modifikation | Ölzahl ml Öl/100g | Thermostabilität DTA (5°C/min) |
|------------|--------------------------|----------------------|-----------------------------------|
| MEPAL | ohne | 50 | 339°C |
| MEPAL | 1 % Epoxidharz | 49 | 372°C |
| MEPAL | 2 % Epoxidharz | 46 | 376°C |
| MEPAL | 5 % Epoxidharz | 43 | 397°C |
| MEPAL | 5 % Ceridust 5551 | 40 | 391°C |
| MEPAL | 5 % Agroc 09 | 39 | 391°C |
| MEPAL | 8 % Melaminharz | 42 | 380°C |

Tabelle 2 zeigt Ausprüfungen in PBT. Die SV Zahl wurde als Viskosität einer 1%igen Lösung in Dichloressigsäure bestimmt.

Tabelle 2: Einarbeitung von oberflächenmodifiziertem DEPAL in PBT-GV

| FSM | | DEPAL | DEPAL | DEPAL | DEPAL | ohne |
|-----------------|---|-------|-----------|--------------|---------------|-----------|
| Modifizierung | | ohne | 5% Wachs* | 8% MF Harz** | 5% EP Harz*** | |
| Dosierung | % | 20 | 20 | 20 | 20 | 0 |
| UL 94 1,6 mm | | V-1 | V-1 | V-0 | V-0 | n.k. |
| Nachbrennzeiten | s | 47 | 81 | 19 | 15 | verbrannt |
| UL 94 0,8 mm | | V-1 | V-1 | V-1 | V-1 | n.k. |
| Nachbrennzeiten | s | 53 | 67 | 66 | 57 | verbrannt |
| SV Zahl | | 644 | 740 | 695 | 782 | 1000 |

* Agroc 09

** Madurit MW 909

*** Beckopox EP 140/ EH 623w

10

Mit 20 % DEPAL wird in glasfaserverstärktem PBT eine V-0 Einstufung erreicht. Bei der Einarbeitung von DEPAL in PBT kommt es zu einem partiellen Polymerabbau, was durch die Verringerung der SV Zahl zum Ausdruck kommt. Wichtige mechanische Eigenschaften wie Reißfestigkeit und Bruchdehnung werden dadurch erheblich verschlechtert. Durch die erfindungsgemäße Oberflächenmodifikation wird der Polymerabbau in PBT begrenzt.

15

Tabelle 3 zeigt Ausprüfungen in PA 66.

Tabelle 3: Einarbeitung von oberflächenmodifiziertem DEPAL mit Synergist Melaminpolyphosphat (MPP) in PA 66 GV

| FSM | | DEPAL/MPP | DEPAL/MPP | DEPAL/MPP | DEPAL/MPP | ohne |
|-----------------|---|------------|-----------|--------------|---------------|-----------|
| Modifizierung | | ohne | 5% Wachs* | 8% MF Harz** | 5% EP Harz*** | |
| Dosierung | % | 10 + 5 | 10 + 5 | 10 + 5 | 10 + 5 | 0 |
| UL 94 1,6 mm | | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | n.k. |
| Nachbrennzeiten | s | 20 | 21 | 19 | 15 | verbrannt |
| UL 94 0,8 mm | | V-1 | V-1 | V-1 | V-1 | n.k. |
| Nachbrennzeiten | s | 51 | 67 | 66 | 57 | verbrannt |
| Farbe UL Stäbe | | grau-braun | gelblich | braun | gelblich | gelblich |

* Agroc 09

** Madurit MW 909

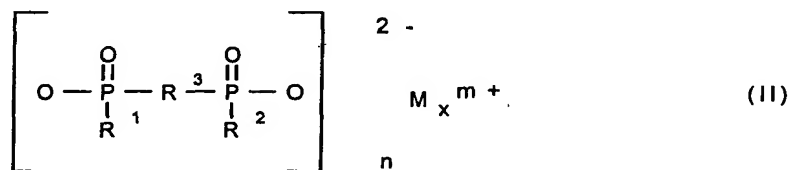
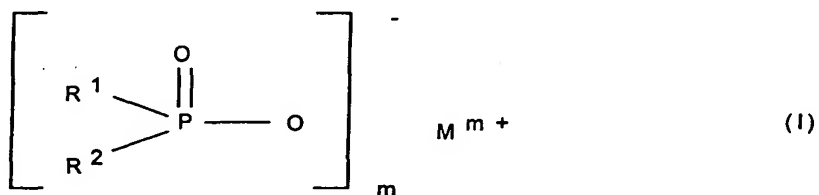
5 *** Beckopox EP 140/ EH 623w

Mit 10 % DEPAL und 5% Melaminpolyphosphat wird in PA 66 GV eine V-0 Einstufung erreicht. Es wird aber durch die Verarbeitungstemperatur von > 300°C eine deutlich Verfärbung der Probekörper nach grau-braun beobachtet. Durch

10 Oberflächenmodifikation mit Epoxidharz oder Wachs kann die Verfärbung verringert werden.

Patentansprüche

1. Oberflächenmodifizierte Phosphinsäuresalze der Formel (I) und/oder
 10 oberflächenmodifizierte Diphosphinsäuresalze der Formel (II) und/oder deren Polymere,



worin

- 15 R^1, R^2 gleich oder verschieden sind und $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl, linear oder verzweigt und/oder Aryl;

R^3 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkylen, linear oder verzweigt, $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -Arylen, -Alkylarylen oder -Arylalkylen;

M Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K und/oder eine
 20 protonierte Stickstoffbase;

m 1 bis 4;



n 1 bis 4;

x 1 bis 4

bedeuten, dadurch gekennzeichnet, das die Phosphinsäuresalze und/oder

- 25 Diphosphinsäuresalze oder deren Polymere mit einer Oberflächenschicht aus einem Kunstharz oder einem Wachs umhüllt sind.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R^1, R^2 gleich
 30 oder verschieden sind und $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkyl, linear oder verzweigt und/oder Phenyl bedeuten.

3. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 , R^2 gleich oder verschieden sind und Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl und/oder Phenyl bedeuten.
- 5 4. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass R^3 Methylen, Ethylen, n-Propylen, iso-Propylen, n-Butylen, tert.-Butylen, n-Pentylen, n-Octylen oder n-Dodecylen bedeutet.
- 10 5. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass R^3 Phenylen oder Naphthylen bedeutet.
-  6. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass R^3 Methylphenylen, Ethylphenylen, tert.-Butylphenylen, Methyl-naphthylen, Ethyl-naphthylen oder tert.-Butyl-naphthylen bedeutet.
- 15 7. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass R^3 Phenylmethylen, Phenylethylen, Phenylpropylen oder Phenylbutylen bedeutet.
- 20 8. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass M Calcium, Aluminium oder Zink bedeutet.
-  9. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Kunstharz um ein härtbares Harz handelt.
- 25 10. Verbindungen nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem härtbaren Harz um ein Epoxidharz, ein Phenolharz oder ein Melaminharz handelt.
- 30 11. Verbindungen nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Kunstharz in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Phosphinsäuresalz, zugegeben wird.

12. Verbindungen nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Kunstharz in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, bevorzugt in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Phosphinsäuresalz, zugegeben wird.

5 13. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Wachsen um Kohlenwasserstoffwaxse, Esterwaxse, oxidierte Polyolefinwaxse, oxidierte Kohlenwasserstoffwaxse, Amidwaxse, Waxssäuren, Waxsseifen und/oder Kombinationen dieser Komponenten handelt.

10

14. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Waxse als Pulver, Feinstpulver, Dispersion in Wasser, Dispersion in Lösemittel oder als Dispersionen in Wasser-Lösemittel-Mischungen eingesetzt werden.

15

15. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Waxse in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, bevorzugt in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Phosphinsäuresalz, zugegeben werden.

20

16. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass ein als Phlegmatisierungsmittel wirkende, wasseremulgierbare organische Flüssigkeit in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Phosphinsäuresalz zugegeben wird.

25

17. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der wasseremulgierbaren organischen Flüssigkeit um Polyglykole, Phthalate oder aromatische Phosphorsäureester handelt.

30

18. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass weiterhin Melaminphosphat, Dimelaminphosphat, Melaminpyrophosphat, Melaminpolyphosphate, Melampolyphosphate,

Melempolyphosphate und/oder Melonpolyphosphate zugegen sind.

19. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass weiterhin Melaminkondensationsprodukte wie Melam, Melem und/oder Melon zugegen sind.

20. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass weiterhin oligomere Ester des Tris(hydroxyethyl)isocyanurats mit aromatischen Polycarbonsäuren, Benzoguanamin,

10 Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, Allantoin, Glycouril, Melamin, Melamincyanurat, Dicyandiamid und/oder Guanidin zugegen sind.

21. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass stickstoffhaltige Phosphate der Formeln $(\text{NH}_4)_y \text{H}_{3-y} \text{PO}_4$ bzw. $(\text{NH}_4 \text{PO}_3)_z$, mit y gleich 1 bis 3 und z gleich 1 bis 10.000, zugegen sind.

22. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass eine synthetische anorganische Verbindung und/oder ein mineralisches Produkt zugegen ist.

23. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der synthetischen anorganischen Verbindung und/oder dem mineralischen Produkt um eine Sauerstoffverbindung des Siliciums, um Magnesiumverbindungen, um Metallcarbonate von Metallen der zweiten

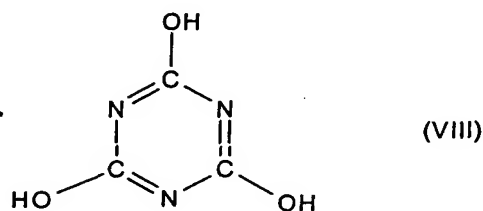
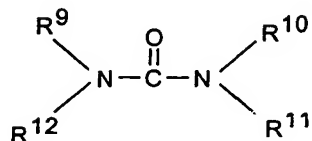
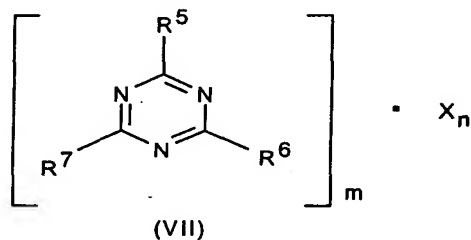
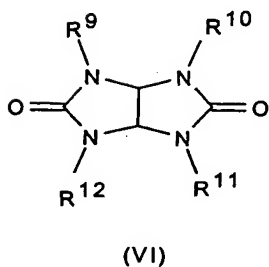
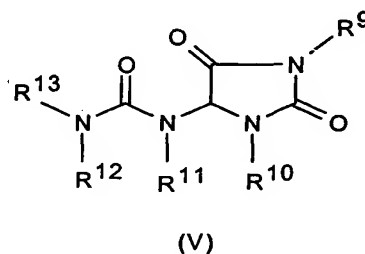
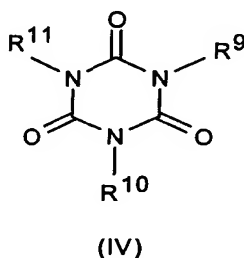
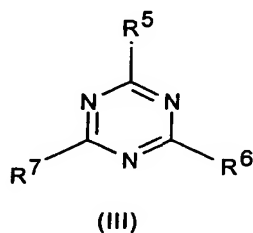
25 Hauptgruppe des Periodensystems, um roten Phosphor, um Zink- oder Aluminiumverbindungen handelt.

24. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass sich bei den Sauerstoffverbindungen des Siliciums um Salze und Ester der Orthokieselsäure und deren Kondensationsprodukte, um Silikate, Zeolithe und Kieselsäuren, um Glas-, Glas-Keramik oder Keramik-Pulver; bei den Magnesiumverbindungen um Magnesiumhydroxid, Hydrotalcite, Magnesium-Carbonate oder Magnesium-Calcium-Carbonate; bei den Zinkverbindungen um

Zinkoxid, -stannat, -hydroxystannat, -phosphat, -borat oder -sulfide; bei den Aluminiumverbindungen um Aluminiumhydroxid oder -phosphat handelt.

25. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass als weitere Komponente Stickstoffverbindungen zugegen sind.

26. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Stickstoffverbindungen um solche der Formeln (III) bis (VIII) oder Gemische davon



R^5 bis R^7 Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_5 - C_{16} -Cycloalkyl oder -Alkylcycloalkyl, ggf. substituiert mit einer Hydroxy- oder einer C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl-Funktion, C_2 - C_8 -Alkenyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, -Acyl, -Acyloxy, C_6 - C_{12} -Aryl oder -Arylalkyl, $-OR^8$ und $-N(R^8)R^9$, sowie N-alicyclisch oder N-aromatisch,

- 5 R^8 Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_5 - C_{16} -Cycloalkyl oder -Alkylcycloalkyl, ggf. substituiert mit einer Hydroxy- oder einer C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl-Funktion, C_2 - C_8 -Alkenyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, -Acyl, -Acyloxy oder C_6 - C_{12} -Aryl oder -Arylalkyl,

R^9 bis R^{13} die gleichen Gruppen wie R^8 sowie $-O-R^8$,

m und n unabhängig voneinander 1, 2, 3 oder 4,

- 10 X Säuren, die Addukte mit Triazinverbindungen (III) bilden können, bedeuten, handelt.

27. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass weiterhin Carbodiimide zugegen sind.

15

28. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass man eine wässrige Suspension eines Phosphinates auf einen pH-Wert von 4 bis 9 einstellt, dann eine wässrige Emulsion eines Wachses oder eines Kunstharzes oder eine Lösung des Wachses

- 20 oder Kunstharzes in einem mit Wasser mischbaren Lösemittel zufügt, während 0,5 bis 3 Stunden bei einer Temperatur von 40 bis 80°C rührt, darauf hin gegebenenfalls eine wässrige Emulsion einer organischen Flüssigkeit zusetzt und während 0,5 bis

29. 3 Stunden bei einer Temperatur von 20 bis 90°C rührt, derart, dass auf über 80 bis 99,9 Masse-Teile Phosphinat 0,1-20 % Wachs bzw. Kunstharz und

- 25 gegebenenfalls 0,1-5 % Phlegmatisierungsmittel kommen.

30. Flammfest ausgerüstete Kunststoff-Formmasse, enthaltend eine Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 27.

- 30 30. Flammfest ausgerüstete Kunststoff-Formmasse nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den thermoplastischen Polymeren um Polystyrol-HI (High-Impact), Polyphenylenether, Polyamide, Polyester, Polycarbonate und Blends oder Polymerblends vom Typ ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder PC/ABS

(Polycarbonat/ Acrylnitril-Butadien-Styrol) handelt.

31. Flammfest ausgerüstete Kunststoff-Formmasse nach Anspruch 29 oder 30,
dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Polymeren um Polyamid und/oder
5 Polyester handelt.

32. Flammfest ausgerüstete Kunststoff-Formmasse nach gemäß einem oder
mehreren der Ansprüche 29 bis 31, dadurch gekennzeichnet, dass unabhängig
voneinander das oberflächenmodifizierte Phosphinsäuresalz in einer Konzentration
10 von 1 bis 30 Gew.-% und die Stickstoffverbindung in einer Konzentration von 0,1 bis
10 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Kunststoff-Formmasse, eingesetzt wird.

33. Thermoplastische Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern
enthaltend Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 27.

15

34. Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern nach Anspruch 33, dadurch
gekennzeichnet, dass es sich bei dem bei den thermoplastischen Polymeren um
Polystyrol-HI (High-Impact), Polyphenylenether, Polyamide, Polyester,
Polycarbonate und Blends oder Polymerblends vom Typ ABS (Acrylnitril-Butadien-
20 Styrol) oder PC/ABS (Polycarbonat/ Acrylnitril-Butadien-Styrol), Polyamid, Polyester
und/oder ABS handelt.

35. Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern nach Anspruch 33 oder 34,
dadurch gekennzeichnet, dass sie

25 1 bis 30 Gew.-% einer Verbindung der Ansprüche 1 bis 27

1 bis 99 Gew.-% thermoplastisches Polymer oder Mischungen derselben

0 bis 5 Gew.-% Additive

0 bis 50 Gew.-% Füllstoff enthalten.

30 36. Polymer-Formkörper, -Filme, -Fäden und -Fasern nach einem oder mehreren
der Ansprüche 33 bis 35, dadurch gekennzeichnet, dass sie
5 bis 20 Gew.-% einer Verbindung der Ansprüche 1 bis 27
48 bis 95 Gew.-% Polymer oder Mischungen derselben

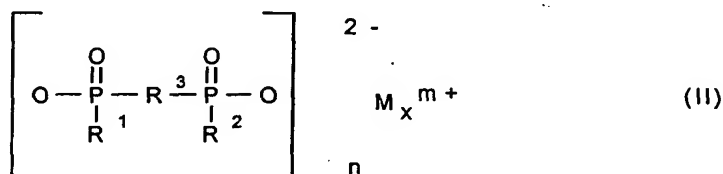
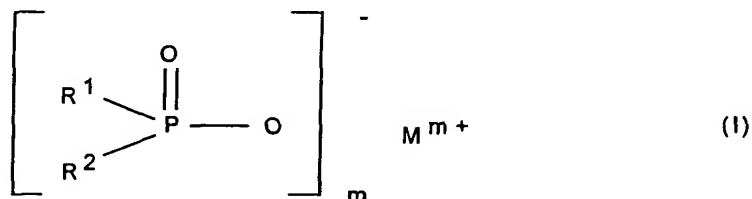
0 bis 2 Gew.-% Additive

0 bis 30 Gew.-% Füllstoff enthalten.

Zusammenfassung

Oberflächenmodifizierte Phosphinsäuresalze

- 5 Die Erfindung betrifft oberflächenmodifizierte Phosphinsäuresalze der Formel (I) und/oder Diphosphinsäuresalze der Formel (II) und/oder deren Polymere,



10 worin

R^1 , R^2 gleich oder verschieden sind und C_1 - C_6 -Alkyl, linear oder verzweigt und/oder Aryl;

R^3 C_1 - C_{10} -Alkylen, linear oder verzweigt, C_6 - C_{10} -Arylen, -Alkylarylen oder Arylalkylen;

15 M Mg, Ca, Al, Sb, Sn, Ge, Ti, Zn, Fe, Zr, Ce, Bi, Sr, Mn, Li, Na, K und/oder eine protonierte Stickstoffbase;

m 1 bis 4;

n 1 bis 4;

x 1 bis 4

- 20 bedeuten, dadurch gekennzeichnet, das die Phosphinsäuresalze und/oder Diphosphinsäuresalze oder deren Polymere mit einer Oberflächenschicht aus einem Kunstharz oder einem Wachs umhüllt sind, ein Verfahren zu Ihrer Herstellung und ihre Anwendung als Flammenschutzmittel für thermoplastische und duroplastische Polymere.